

Fe-Si-Al 合金的中子衍射研究

钱 祥 荣

(上海钢铁研究所)

1980年4月9日收到

提 要

用中子衍射方法测定了 Fe-Si-Al 合金的长程有序度和 Fe 原子的磁矩。结果表明,合金经不同冷却速度的热处理后,其长程有序度是不同的,这种有序度的差异可能是造成二者有显著不同的磁导率的重要原因之一。

一、引 言

Fe₃Si_{1-x}Al_x 合金的晶体结构与 Fe₃Si 和 Fe₃Al 合金是基本相同的。关于 Fe₃Si 和 Fe₃Al 合金的晶体结构已有很多研究工作。很多作者曾用多种实验手段(如核磁共振^[1]、穆斯堡尔效应^[2]和中子衍射^[3,4]等)对这类合金的晶体结构和原子的近邻配位作了细致的分析,因此对它们已经有了比较深入的认识。以后又研究了杂质元素对以 Fe₃Si 为基的合金性质的影响^[5,6]。近年来,为了研制磁带录象机视频磁头材料,人们重新对 Fe-Si-Al 合金的磁性产生了广泛的兴趣,出现了用穆斯堡尔效应^[7]和核磁共振^[8]等方法来研究该合金中 Fe 原子和抗磁性原子 Al, Si 的占据位置和近邻组态的报道。在国内,曾对 Fe-Si-Al 合金的析出相作了较全面的形态观察和成份、结构分析^[9]。也研究了合金元素(例如 Ti)和热处理制度(特别是冷却速度)对 Fe-Si-Al 合金性能的影响,得到了具有优异性能的试制产品,其主要宏观磁性达到¹⁾: $\mu_0 = 70800$ 高/奥; $\mu_m = 272000$ 高/奥; $H_c = 0.014$ 奥。本工作尝试用中子衍射方法来测定 Fe-Si-Al 合金的长程有序参数及在不同热处理状态下有序度和 Fe 原子磁矩的关系。

二、试样制备

Fe₃Si_{1-x}Al_x ($x = 0.392$) 合金是用电解铁,纯度 > 99.99% 的多晶硅、金属铝,在真空感应炉中熔炼得到的。由铸块切割成棒形试样,进行如下的热处理:

1# 试样 于 1150℃ 下保温两小时,以 50℃/小时的速率冷却至 800℃,再以 20℃/小时的速率冷却至 200℃,然后出炉空冷至室温。

2# 试样 以 160℃/小时的速率从 800℃ 冷却至 200℃,其它同 1# 试样。

1) 李炳仁等,上海钢研,1978年特刊。

最后将试样破碎成 60 目的粉末。

三、实验方法

在二轴式中子衍射仪上测定粉末试样的中子衍射曲线。中子波长为 1.105 埃，核反应堆中心的通量约为 10^{13} 中子/厘米²·秒。

中子衍射仪的构造可参见文献 [10]。样品装在直径为 1.2 厘米、高 5 厘米、壁厚 0.05 厘米的铝盒中。实验是在室温下进行的，所测得的衍射曲线示于图 1。

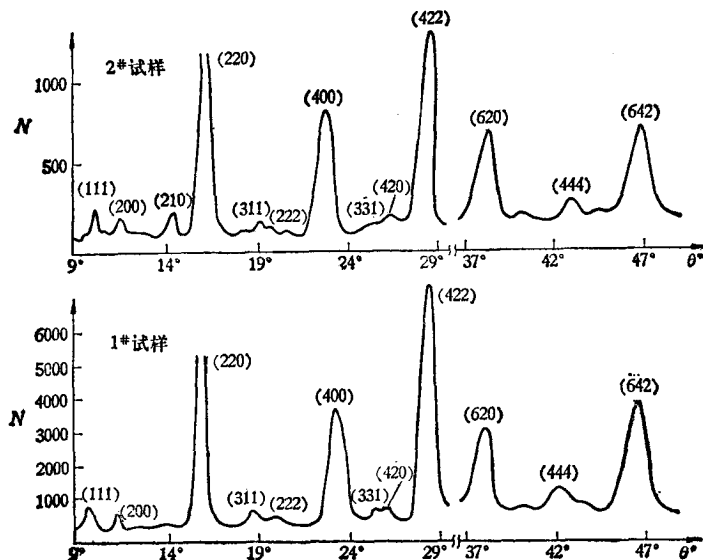


图 1 $\text{Fe}_3\text{Si}_{1-0.392}\text{Al}_{0.392}$ 合金中子衍射曲线

四、结果与讨论

表 1 比较了 $\text{Fe}_3\text{Si}_{1-0.392}\text{Al}_{0.392}$ 合金的两个试样(1* 和 2*)的实验强度与计算强度值,并给出了在样品中 Fe 原子占据 D 晶位的几率 $p_{\text{Fe}}^{(D)}$ 和相应的有序度 S_D , Fe 原子在 A 位的平均磁矩 $\mu_{\text{Fe}}^{(A)}$ 和偏离因子 R 值。

1. 由表 1 可见,同一成份的 Fe-Si-Al 合金,经不同的冷却速率从 800°C 冷至室温时,其 Fe 原子占据 D 晶位的有序度 S_D 是不同的,慢冷试样的有序度 S_D 比快冷试样的大 30%。这种有序度的差异可以说明慢冷试样具有较高磁导率的原因之一(见表 2)。

由于电子自旋磁矩和轨道磁矩间有耦合作用,而轨道磁矩受晶格静电场的约束作用,所以自旋磁矩在晶格中的取向相对于点阵结构有一定的关系,从而造成了磁晶各向异性。合金有序化降低了晶格的对称性,从而影响磁晶各向异性。与磁晶各向异性密切地然而非直接地相关的磁机械性能之一是合金的磁致伸缩,它也是与自旋-轨道相互作用有关的。因此合金有序度的变化使磁晶各向异性 κ 和磁致伸缩 λ 各以一定的规律变化,在一定的有序度下,有可能使 κ 和 λ 同时趋近于零,从而得到高的磁导率 μ 。当然, μ 是结构

表1 实验结果

试样			1*		2*	
米勒指数			$I_{\text{计算(修正后)}}$	$I_{\text{实验}}$	$I_{\text{计算(修正后)}}$	$I_{\text{实验}}$
h	k	l				
1	1	1	699.0	798	129.8	125
2	0	0	453.8	442	84.3	89
2	2	0	13070.2	13210	2673.4	2900
3	1	1	446.3	359	79.8	70
2	2	2	178.6	177	35.6	28
4	0	0	3088.0	3462	645.1	792
4	2	2	7959.7	8248	1696.2	1725
6	2	0	4608.5	4634	1016.2	1010
4	4	4	1274.1	1196	285.8	288
6	4	2	6591.2	7248	1502.3	1532
$\rho_{\text{Fe}}^{(2)}$			0.91		0.83	
S_D			0.67		0.37	
$\mu_{\text{Fe}}^{(A)}$			1.60		1.36	
$R\%$			4.6		5.7	
θ_B^K			345		390	

表2 Fe₃Si_{1-0.392}Al_{0.392} 合金的磁性

性能		$\mu_{0.002}$	μ_m	H_c (奥)	B_{10} (高斯)
试样					
1*		47500	106900	0.0104	11000
2*		26800	72000	0.0275	10000

灵敏的性质,材料的均匀度、对壁移和畴能的阻力大小都可能影响 μ 的值。但可以认为本合金经不同冷速退火后,有序度的差异是造成 μ 的变化的重要因素。

2. 由本合金的室温 B_{10} 值近似地作为 B_s 值,以求得室温饱和磁化强度 M_s ,再由关系式 $n_c = (M \cdot \sigma) / (N \cdot \mu_B)$ 求得分子磁矩值。其中 n_c 为分子净磁矩(玻尔磁子), M 为分子量(原子质量单位), N 是阿伏伽德罗常数, μ_B 为玻尔磁子数, σ 为每克的饱和磁矩, $\sigma = M_s/d$, d 为样品密度。由磁测量求得本合金的分子磁矩约为 $4.87 \mu_B$,而Fe₃Si和Fe₃Al的分子磁矩分别为 $4.4 \mu_B$ 和 $5.2 \mu_B$,可见当Fe₃Si合金中加入Al以后,其平均分子磁矩随之增加至全部Si为Al代替时达到最大值。中子衍射的测量指出^[8],这种分子磁矩的增加是与Al加入后Fe在A位上的磁矩的增加有关的(在Fe₃Si和Fe₃Al合金中, $\mu_{\text{Fe}}^{(A)}$ 分别为1.35和 $1.70 \mu_B$ ^[3,5])。本实验中慢冷试样的 $\mu_{\text{Fe}}^{(A)}$ 为 $1.60 \mu_B$,介于Fe₃Si和Fe₃Al之间,而具分子

磁矩值也介于二者之间, 这种分子磁矩与 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 间的对应关系是与文献 [8] 中所述的观点一致的。

本实验的初步结果还表明, $\mu_{Fe}^{(A)}$ 还可能与合金的有序度有关, 合金的有序度越高, 其 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 越大。

3. 众所周知, 当 h, k, l 为奇偶相间时, 对应的衍射线强度为零。但是由图 1 可见, 在 $\theta = 13^\circ 45'$ 处仍出现了 (210) 衍射线。考虑到本合金中除了 DO_3 型的有序结构以外, 还可能有无序相或其它类型的有序结构 (如 $FeAl$ 或 $Fe_{13}Al$ 结构) 存在, 则可以解释 (210) 峰的出现。2# 合金关于 DO_3 有序相的有序度较低, 相应地有较多的无序相或其他类型有序相, 因此它的 (210) 峰比 1# 试样明显。然而 (210) 峰不强, 且未发现比它更强的同类型衍射线, 因此可认为即使有其它类型的有序相存在, 其相对量也是很小的。而且当仅考虑 DO_3 型一种结构时, 所得的衍射强度与实验值可以有较好的拟合, 因此这里不再对其它类型的有序结构进行详细的计算。

4. 根据文献 [7], 将 $Fe-Si-Al$ 合金铸块破碎成粉末时, 将会扰乱试样中的磁有序, 因为它造成了在 (110) 面中原子的相对位移, 这种形变增大了反相畴界的面积。因此本合金经破碎后可能使有序度降低, 为了了解破碎过程对合金的有序结构是否确有影响以及影响的程度, 将粉末试样再行退火处理, 并测定其中子衍射曲线, 与退火前的曲线进行对比是很有价值的。

5. 两种不同有序度的同一合金, 其德拜温度 Θ_D 也有明显的差异 (见表 1)。有序度提高, 德拜温度下降, 晶体的声子能量下降, 有利于晶体的磁有序, 导致 μ_0 与 μ_m 的升高。

五、几点看法

1. $FeSi_{1-x}Al_x$ 合金主要具有 DO_3 型有序结构, 其各个亚点阵中 Fe 原子磁矩互相平行地排列, 且化学晶胞与磁晶胞一致。

2. 本合金经不同冷却速度的热处理后, 其长程有序度是不同的, 这种有序度的差异可能是造成二者有显著不同的磁导率的重要原因之一。

3. 比较本合金与 Fe_3Si 和 Fe_3Al 合金的 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 及相应的分子磁矩值, 似乎证实了 Niculescu 的论断, 即在 $Fe_3Si_{1-x}Al_x$ 合金中, 当 Al 含量增加时, $\mu_{Fe}^{(A)}$ 和相应的分子磁矩值随之增加。

本工作是在中国科学院原子能研究所杨继廉同志的指导下进行的。该所朱家喧、曾祥欣、金兰, 中国科学院物理研究所张志友以及本所李炳仁、金慧娟、周庆韬等同志参加了实验工作, 在此一并致谢。

附 录

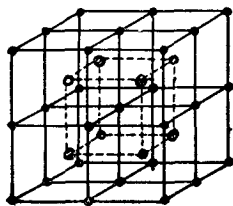
1. 计算提要

1) 求核散射结构因子 $F_{核}$

$Fe_3Si_{1-x}Al_x$ 合金具有 DO_3 型晶体结构, 附录图 1 表示一个 DO_3 结构的单胞。在完全有序的情况下, Fe 原子

占据A位和D位, Si 和 Al 占据B位. 于是得

$$\begin{aligned} b_A &= b_{Fe}; \\ b_D &= pb_{Fe} + (1-p)b_{Si} + Al; \\ b_B &= (1-p)b_{Fe} + pb_{Si} + Al. \end{aligned}$$



●—A 位 (Fe); ○—D 位 (Fe); ○—B 位 (Si) Al

附图 1 在有序 Fe₃Si 中的原子排列

这里 p 是 Fe 原子占据D位的几率, b_{Fe} , b_{Al} 和 b_{Si} 分别表示 Fe, Si 和 Al 的中子相干散射振幅. 已知^[11]
 $b_{Fe} = 0.960 \times 10^{-12}$ 厘米, $b_{Al} = 0.345 \times 10^{-12}$ 厘米, $b_{Si} = 0.415 \times 10^{-12}$ 厘米.

而

$$b_{Si+Al} = b_{Si}(1-x) + b_{Al} \cdot x,$$

x 为 Al 的原子百分浓度.

由 DO₃ 型结构的结构因子表达式可知, 当衍射晶面的指数 h, k, l 为奇偶相间时, $F_{\text{晶}} = 0$.

2) 求磁散射的结构因子 $F_{\text{磁}}^{[11]}$

我们认为 Fe₃Si_{1-x}Al_x 的 DO₃ 型结构中 Fe 原子的磁矩是互相平行地排列的, 且其化学晶胞与磁晶胞一致. 于是, 便可直接应用核的结构因子的表示式求磁结构因子, 只需将其中的 b 代之以磁的散射振幅 P 即可, 并有

$$\begin{aligned} P_A &= P_{Fe}^{(A)}, \\ P_D &= p \cdot P_{Fe}^{(D)} + (1-p)P_{Al+Si} = p \cdot P_{Fe}^{(D)} \quad (\text{因 } P_{Si+Al} = 0), \\ P_B &= (1-p)P_{Fe}^{(B)} + p \cdot P_{Al+Si} = (1-p)P_{Fe}^{(B)}, \end{aligned}$$

又

$$P = \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} \cdot \mu \cdot f_{Fe} = \frac{1}{2} \cdot 0.539 \cdot \mu \cdot f_{Fe},$$

其中 μ 是各种晶位下 Fe 原子的磁矩; f_{Fe} 是 Fe 的磁散射波形因子, 它随衍射角而变; e 为电子电荷; γ 是中子磁矩; m 是中子质量; c 为光速.

在计算 $F_{\text{磁}}$ 时, 我们引用了文献 [3] 中给出的数据 $\mu_{Fe}^{(B)} = 0.12$ 玻尔磁子, $\mu_{Fe}^{(A)} + \mu_{Fe}^{(D)} = 3.6$ 玻尔磁子. 我们也得到当 h, k, l 为奇偶相间时, $F_{\text{磁}} = 0$.

3) 衍射线的积分强度 I

$$I = I_{\text{核}} + I_{\text{磁}} = \frac{K_j (F_{\text{核}}^2 + q^2 F_{\text{磁}}^2)}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta} \cdot e^{-2B} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2,$$

其中 q 是中子的磁散射矢, 通常它是散射角的函数, 但在立方晶系中, 可取 $q^2 = 2/3$. θ 是衍射角, λ 是入射中子的波长, j 为重复因子, 可查表求得, $(\sin \theta \cdot \sin 2\theta)^{-1}$ 是角因子, e^{-2B} 是温度因子, 若用其他方法得出德拜温度, 则可定出 B 的值. K 是与入射中子的强度、准直器发散角、样品密度、试样到中子探测器的衍射线环间的距离等有关的参数.

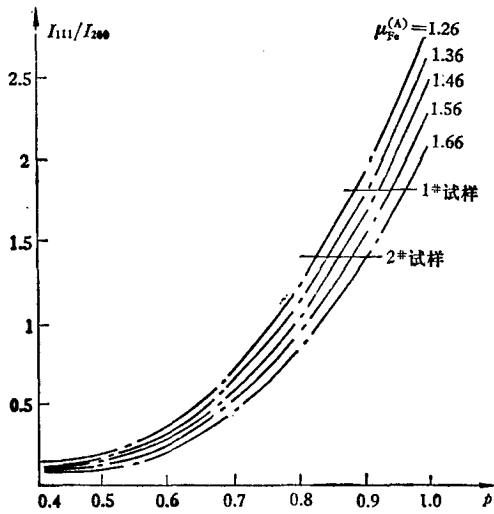
2. p 和 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 的确定

先算出

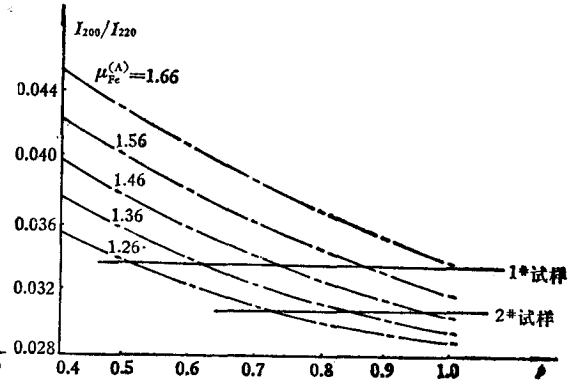
$$I_0 = \frac{j \left(F_{\text{核}}^2 + \frac{2}{3} F_{\text{磁}}^2 \right)}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta}.$$

由上所述, 可见 I_0 实际上仅为 p 和 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 的函数. 在各种不同的 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 下, 求 I_0 随 p 的变化.

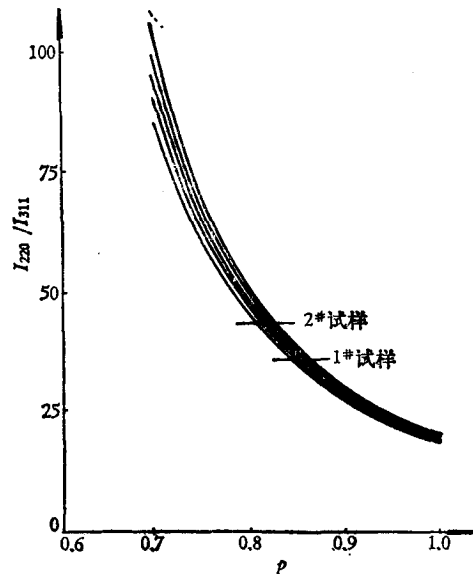
作出在不同的 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 值下的 (I_{111}/I_{200}) 计算- p 曲线(见附录图 2), (I_{200}/I_{220}) 计算- p 曲线(见附录图 3), (I_{220}/I_{311}) 计算- p 曲线(见附录图 4). 其中下标“计算”表示这里的积分强度是计算得出的.



附录图 2



附录图 3

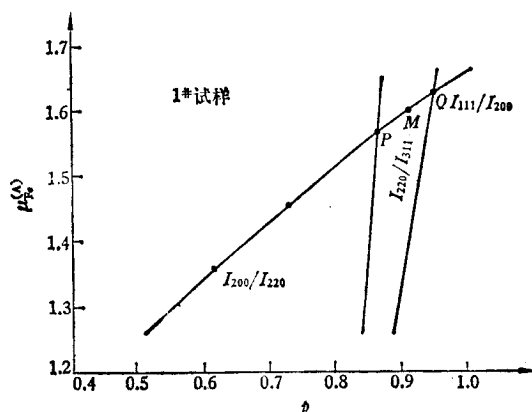


附录图 4

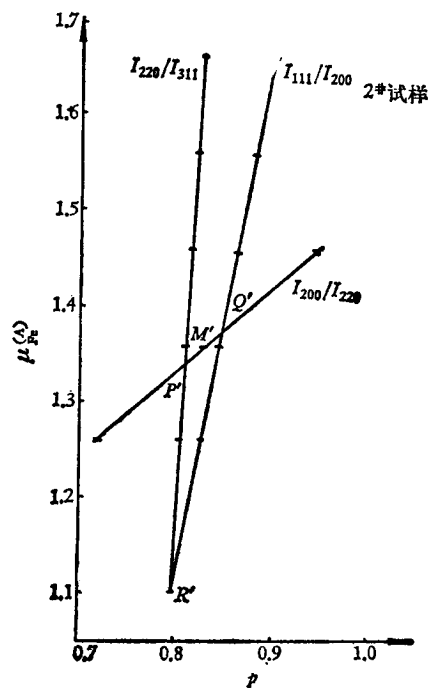
由实验测得的 (I_{111}/I_{200}) 实验, (I_{200}/I_{220}) 实验 和 (I_{220}/I_{311}) 实验 值, 可在以上各组对应曲线上截得数个交点, 由这些交点所对应的 p 和 $\mu_{Fe}^{(A)}$ 值, 可画出与实验衍射线相应的“ $\mu_{Fe}^{(A)}-p$ ”曲线(见附录图 5 和 6).

这里, 我们选取 (111), (200), (220), (311) 这几条衍射线的相对强度进行计算值与实验值的比较. 选择的原则是它们对应的衍射角尽可能接近, 并且有较大的衍射强度.

在理想情况下, 三条 $\mu_{Fe}^{(A)}-p$ 曲线应交于一点, 该交点的对应坐标即所求的 Fe 原子占据 D 位的几率 p 和 Fe 原子在 A 位的磁矩 $\mu_{Fe}^{(A)}$. 但实际上常不会聚于一点, 这时必需根据曲线的交截情况选择合适的一点. 本实验所得的三



附录图 5



附录图 6

条曲线都近似为直线, 它们彼此交截成一三角形, 原则上应求此三角形的重心作为所求的点。但在三角形 PQR (或 $\triangle P'Q'R'$) 中, PR 和 $QR \gg PQ$ ($P'R'$ 和 $Q'R' \gg P'Q'$), 且考虑到 $Q(Q')$ 应取最大的权重(因为 (311) 线衍射强度较小, 测量误差较大), 故我们选 $PQ(P'Q')$ 的中点 $M(M')$ 作为待求的点。

其对应的坐标为: 1* 试样: $p = 0.91$, $\mu_{Fe}^A = 1.60$ 玻尔磁子。

2* 试样: $p = 0.83$, $\mu_{Fe}^A = 1.36$ 玻尔磁子。

3. 有序度的计算

由文献[12]知, 为了描述多元系的有序状态, 需要有 F 个独立的有序参数: $F = (n-1)(l-1)$, 其中 n 是元素的数目, l 是亚点阵的数目。

对 Fe_3SiAl 合金, 认为 Al 占据的亚点阵与 Si 相同, 因此仍可按 Fe_3Si 合金的方式来定义两个有序参数

$$S_D = (p_{Fe}^{(D)} - x)/(1 - x),$$

$$|S_B| = |(p_{Si}^{(D)} - 1 + x)/x| = |(x - p_{Fe}^{(D)})/x|.$$

这里 x 是 Fe 的原子百分数, 为 0.731, $p_{Fe}^{(D)}$ 即以上所求的 p 。按此定义得到本合金的长程有序度为

1* 试样: $S_D = 67\%$, $|S_B| = 25\%$ 。

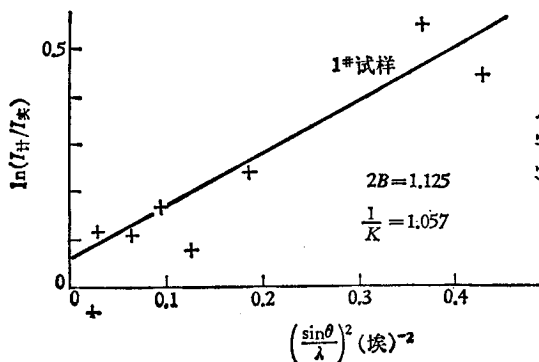
2* 试样: $S_D = 37\%$, $|S_B| = 13\%$ 。

4. 计算强度 I_0 的修正

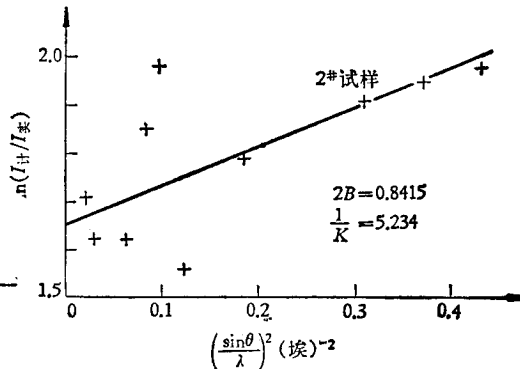
由实验测得的相对衍射强度而确定了 p 和 μ_{Fe}^A 以后, 便可计算出相应的计算强度 $I_0(h, k, l)$ 。为使计算强度 I_0 和实验强度 $I_{实验}$ 间有较好的拟合, 必须用 wilson 法求出温度因子和 k 因子。为此作 $\ln(I_0/I_{实验}) - (\sin\theta/\lambda)^2$ 曲线(见附录图 7 和附录图 8)。一般情况下该曲线是一条直线, 其斜率即积分强度公式中的 $2B$, 它在纵坐标 $\ln(I_0/I_{实验})$ 上的截距即为 $\ln(1/K)$ 。由所得之 K 和 $2B$, 可得出衍射强度 $I_{衍}$, 它应该与实验强度有较好的拟合。可用 $K \pm \Delta K$, $B \pm \Delta B$ 反复进行修正, 以使偏离因子

$$R = \frac{\sum |I_{\text{实}} - I_{\text{计}}|}{\sum I_{\text{计}}}$$

较小。一般取 $R \leq 20\%$ ，目前中子衍射强度的最佳拟合可以达到 $R \sim 2\%$ 。对 1# 试样， $1/K = 1.057$ ， $2B = 1.125$ ， $R \sim 4.6\%$ 。对 2# 试样， $1/K = 5.234$ ， $2B = 0.842$ ， $R \sim 5.7\%$ 。由上述关于 B 求得的数值推出 1#、2# 试样的德拜温度分别是 345K 与 390K。



附录图 7



附录图 8

参 考 文 献

- [1] J. I. Budnick *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967), 1137.
- [2] L. Häggslröm *et al.*, *Physica Scripta*, **7**(3) (1973), 125.
- [3] R. Nathans *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **6**(1958), 38.
- [4] A. Paoletti, *Nuovo Cimento*, **32**(1964), 25.
- [5] W. A. Hines *et al.*, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), 4060.
- [6] V. Niculescu *et al.*, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), 3167.
- [7] J. Sawalski *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **41**(1977), 191.
- [8] V. Niculescu, *et al.*, *J. Phys. F: Met. Phys.*, (3) (1977).
- [9] 徐温崇、苏绣锦, *物理学报*, **27**(1978), 576.
- [10] 安万寿等, *物理学报*, **17**(1961), 222.
- [11] Bacon, "Neutron Diffraction", third edition.
- [12] Jean, Laforest, *et al.*, *IEEE Trans. on Mag.*, **9**(3) (1973), 217.

NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF THE ORDER-DISORDER TRANSITION OF AN Fe-Si-Al ALLOY

QIAN XIANG-RONG

(Shanghai Institute of Iron and Steel Research)

ABSTRACT

The degrees of LRO (Long Range Order) and magnetic moments of the Fe atoms in a Fe-Si-Al alloy have been determined by neutron diffraction. The results indicate that after heat-treatments with different cooling rates, the alloy gains different degrees of LRO, which may be regarded as the main cause giving rise to significant differences in the magnetic permeability.