

Fe₆₈Si₃₂ 合金液态结构与固态组织的相关性*

滕新营¹ 叶以富^{2,1} 石志强¹ 王焕荣¹ 秦敬玉¹⁽¹⁾ 山东大学材料液态结构教育部重点实验室, 济南 250061; ⁽²⁾ 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要 利用液态 X 射线衍射仪研究了 Fe₆₈Si₃₂ 合金的液态结构, 获得了结构因子、径向分布函数、原子间的最近邻距离和配位数. 结果表明, 在 1250 ~ 1450 °C 范围内液态合金的最近邻距离为 0.259 ~ 0.260 nm, 配位数为 10.3(±0.2); 液态合金的结构因子在 $Q = 15.5 \text{ nm}^{-1}$ 处有一明显的预峰存在. 根据预峰的特性, 建立了 Fe₆₈Si₃₂ 熔体的结构模型, 即体心立方结构的有序 Fe₃Si 原子团以共面的方式形成 Fe₃Si 面心立方超结构 (DO₃); 合金在 1250 °C 的径向分布函数的 Gauss 分解结果与合金的面心立方模型吻合较好. 预峰的产生是面心立方超结构原子团中 Si 原子之间相互关联的外在表现. Fe₆₈Si₃₂ 合金的固态 X 射线衍射显示合金中含有 Fe₃Si 相, 而且其特征峰与合金的结构因子的峰位基本一致, 表明 Fe₆₈Si₃₂ 合金的液固态结构之间联系紧密.

关键词: 液固态 Fe₆₈Si₃₂ 合金, 结构因子, 预峰, X 射线衍射

中图分类号: O641.4

合金的液态结构和性能对其固态组织具有很大的影响. Fe-Si 系合金与 Fe-C 系合金一样都是铁基合金中两个最基本的体系, 也是人们较为深入研究两个体系. 但是相对于其固态结构和性质的研究而言, 有关液态结构与性质的研究相对较少. Vatolin 与 Pastuhov^[1] 曾对 Fe-Si 合金的液态结构进行了研究, 并根据 FeSi、FeSi₂、Fe 和 Si 晶体以及准共晶模型对其液态结构作了解释; Waseda 等人^[2-4] 认为在液态 Fe-Si 合金中 Fe、Si 原子以硬球无规密堆形式存在; Kita 等人^[5] 对整个成分区间的 Fe-Si 合金在熔点附近的液态结构进行了研究后指出, 在 0 ~ 40% (x) Si 的范围内液体合金具有与纯铁一样的类密堆积结构, Si 对液态纯铁结构因子和双体分布函数影响较小. 本文采用 X 射线衍射仪在 1250 ~ 1450 °C 范围内对 Fe₆₈Si₃₂ 合金的液态结构及液固相关性进行了研究, 并从微观原子的角度对其液态结构进行了分析.

1 实验

实验用 Fe₆₈Si₃₂ 样品采用纯度分别为 99.98% 的铁和 99.9999% 的硅在真空电弧炉内多次熔炼而成, 实验前对每个试样的表面和底部进行打磨、清

洗, 以尽可能减少杂质对实验的影响.

合金液态结构的研究采用型号为 DRAZM 的 θ - θ 液态金属 X 射线衍射仪. 该仪器的主要性能指标为: 采样时间精度 0.001 s, 角度精度 0.001°, 温度精度 ±5 °C, 最高工作温度 1800 °C. 仪器的高温样品室主要包括钨均热罩、钽加热体、W-Rh 热电偶和水冷电极. 实验时将样品置于刚玉坩埚 (25 mm × 30 mm × 8 mm) 中, 以 20 °C · min⁻¹ 左右的速率加热至 1450 °C 并保温约 40 min 后进行实验; 然后降温至 1350、1250 °C 并各保温 40 min 后进行测试. X 射线照射时间约 1.5 h, Mo K_α 辐射. 实验结束后, 样品以平均 10 °C · min⁻¹ 的速率降至室温. 对液态和非晶态物质的 X 射线衍射数据的分析方法见文献[4].

固态 Fe-Si 合金的 X 射线分析在 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 辐射. 样品取自液态结构实验后的合金试样.

2 结果及讨论

图 1 和图 2 分别为 Fe₆₈Si₃₂ 合金在 1250 ~ 1450 °C 的结构因子 ($S(Q)$) 和径向分布函数 (RDF). 从图 1、2 可以得出, 液态合金的最近邻距离

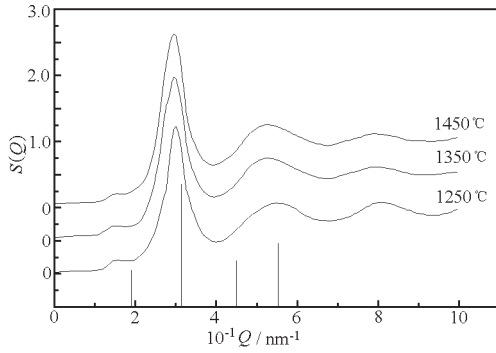


图 1 液态 Fe₆₈Si₃₂ 合金的结构因子曲线

Fig. 1 Structure factor of liquid Fe₆₈Si₃₂ alloy

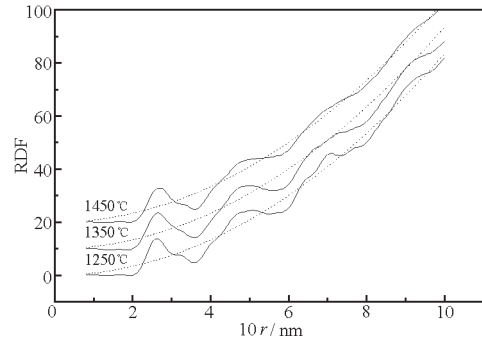


图 2 液态 Fe₆₈Si₃₂ 合金的径向分布函数曲线

Fig. 2 RDF curve of liquid Fe₆₈Si₃₂ alloy

r_1 为 $0.259 \sim 0.260 (\pm 0.002)$ nm, 结构因子的第一峰 $Q_1 = 0.297 (\pm 0.002) \text{ nm}^{-1}$, 配位数 $N = 10.3 (\pm 0.2)$. 这与 Waseda^[3]和 Kita^[5]的实验结果基本一致.

图 3 为固态合金在室温时的 X 射线衍射图样. 可以看出, 常温下固态 Fe₆₈Si₃₂ 合金主要由 Fe₃Si 相组成. 根据衍射矢量 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 可以将合金的固态衍射图样转换为结构因子的形式, 上式中 λ 为 Cu K α 的波长 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$). 图 1 给出了固态合金 X 射线衍射的四条特征峰线, 其位置分别在 $19.1, 31.4, 44.4$ 和 54.5 nm^{-1} . 液态 Fe₆₈Si₃₂ 合金的结构因子的一个明显特征是在 $Q = 15.5 \text{ nm}^{-1}$ 处存在预峰, 并随温度的降低预峰的高度增加, 宽度略有减小. Kita^[5] 的实验结果存在同样的现象, 但是并未对预峰产生的原因进行解释.

表 1 为 Fe₆₈Si₃₂ 合金 1250 °C 所得 X 射线衍射数据. 由表可以看出, 实验结果与 Waseda^[3] 和 Kita^[5] 的实验值吻合较好. 结构因子 $S(Q)$ 是液态和非晶态物质的结构信息在倒易空间的表现, 小波矢量 Q 的信息对应于实空间大 r 处结构的相关性. 预峰是少数同类原子之间相互关联的表现^[6]. 若同类原子间距为 d_{A-A} , 则预峰的位置由下式确定^[7-8]: $Q_p = 2\pi / d_{A-A}$. 因此在液态 Fe₆₈Si₃₂ 合金中, $Q_p = 15.5 \text{ nm}^{-1}$ 处对应的实空间尺度为 $d_{A-A} = 0.4054 \text{ nm}$ (实

验值). 很显然, 在 Fe₆₈Si₃₂ 合金系中, 预峰应与 Si - Si 原子间的相关性有关, 也就是 $d_{\text{Si}^{\text{Fe}}\text{Si}} = 0.4054 \text{ nm}$.

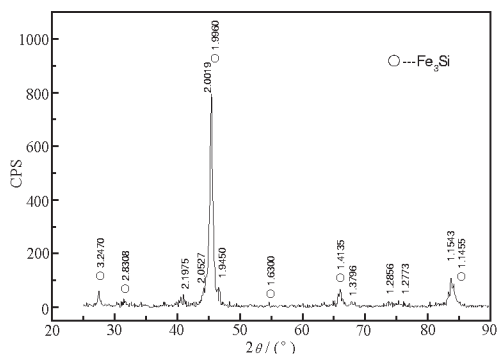
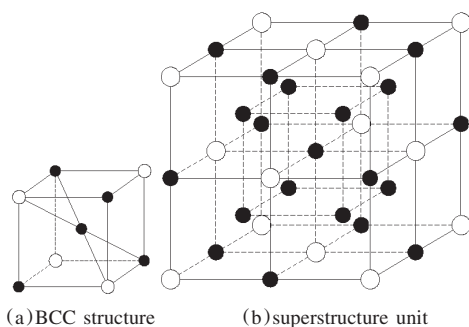
按照一般的观点^[9], 液态合金结构因子上的预峰通常对应于相图上的金属间化合物; Maret 等人^[10]研究了 Al₈₀(Mn_x(FeCr)_{1-x})₂₀ 的熔体结构, 认为预峰对应着液态合金中化学短程有序的化合物的形成. 根据文献 [11] 中的相图, β 相具有固液相同成分熔点, 可以在熔体中存在^[12]. 由于 Fe₆₈Si₃₂ 合金为共晶成分的, 因而液态合金中也应存在 Fe₃Si 相的原子团. 也就是说, 在熔点附近熔体中存在 Fe₃Si 和 Fe₂Si 相的原子团, 而随过热度的增加, 合金熔体中更多的是 Fe₃Si 原子团. 而且 β -Fe₂Si 相具有复杂的晶格结构 (Pearson 符号为 hP6^[13]), 每个晶胞的四个 Fe 原子分别占据三种不同的等效位置, 而在液体合金中要保持这种复杂的微观环境是比较困难的.

Fe₃Si 相的结构符号为 DO₃^[14], 具有面心立方超结构 (图 4b), 其晶格常数 $a = 0.565 \text{ nm}$. 图 4a 为合金面心立方超结构的一个结构单元, 其 Fe、Si 原子比为 3 : 1. Fe、Si 原子间的最近邻距离为 $d_{\text{Fe-Si}} = 0.2446 \text{ nm}$, 这与实验的液态合金的最近邻距离 0.259 nm 相差约 5.9%, 而 Si - Si 原子间的最近邻距离 $d_{\text{Si-Si}} = 0.3995 \text{ nm}$, 这与 $d_{\text{Si}^{\text{Fe}}\text{Si}} = 0.4054 \text{ nm}$ 相

表 1 Fe₆₈Si₃₂ 合金在 1250 °C 时的 X 射线衍射结果

Table 1 X-ray diffraction of Fe₆₈Si₃₂ alloy at 1250 °C

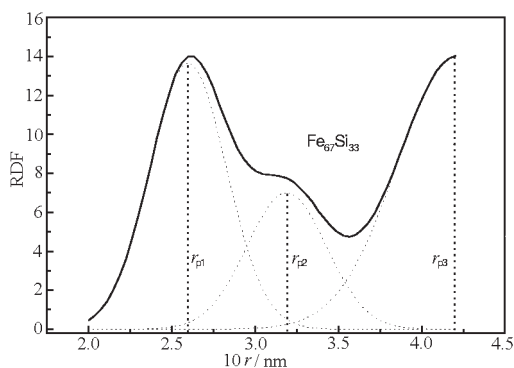
	N	r_1 / nm	Q_1 / nm^{-1}	Q_p / nm^{-1}
Waseda ^[3]	9.8	0.256	0.301	-
Kita ^[5]	11.5	0.257	0.296	≈ 16
This work	$10.3 (\pm 0.2)$	$0.259 (\pm 0.002)$	$0.297 (\pm 0.002)$	$15.5 (\pm 0.5)$

图3 固态 Fe₆₈Si₃₂ 合金 X-ray 衍射图样Fig. 3 X-ray diffraction pattern of Fe₆₈Si₃₂ alloy图4 Fe₆₈Si₃₂ 液态合金的结构模型Fig. 4 Structure Model of liquid Fe₆₈Si₃₂ alloy

Black circle: iron atoms, white circle: silicon atoms

差仅 1.5%。考虑到合金熔化后体积的增加, 实验结果与根据图 4 模型计算值吻合很好。

图 5 为 Fe₆₈Si₃₂ 合金 1250 °C 的径向分布函数 (RDF) 在 0.20 ~ 0.42 nm 范围内的 Gauss 分解。三个 Gauss 峰分别位于 0.2599、0.3190 和 0.4200 nm

图5 Fe₆₈Si₃₂ 合金 1250 °C 时 RDF 的 Gauss 分解Fig. 5 Gaussian separation of RDF for Fe₆₈Si₃₂ alloy at 1250 °C

处。第一峰 r_{p1} 表示 Fe-Si(Fe-Fe) 原子间的最近邻距离, 第二峰 r_{p2} 表示 Fe-Si 原子间的次近邻距离, 第三峰 r_{p3} 表示 Si-Si 原子间的最近邻距离和 Fe-Fe 原子间的次近邻距离。很显然, Gauss 分解结果与模型计算结果吻合良好。

纯铁在固态下为体心立方结构, 而这种结构也可以在熔点以上不高的温度范围内以有序原子团的形式存在于熔体中, 并且 Fe 和 Si 原子尺寸差仅为 7%, 因此在液态 Fe-Si 合金中 Si 原子可以部分替代 Fe 原子而形成一个新的体心立方结构原子团。由于合金中 Si 含量较低, 因此只有图 4a 所示结构对称的原子团才能稳定存在于液态合金中。因此可以假设, 在液态 Fe₆₈Si₃₂ 合金中存在如图 4a 所示的中程有序的体心立方结构原子团, 其中一个 Fe 原子位于立方体的中心, 四个 Fe 原子和四个 Si 原子对称分布在顶点位置。这样的原子团结构以共面的形式形成一个 Fe₃Si 面心立方超结构, 超结构原子团之间的排列和取向不具有长程序, Si-Si 原子间的相关性导致了液态合金预峰的出现。

由图 1 可以看出, Fe₆₈Si₃₂ 合金的固态衍射特征峰位与液态合金的衍射峰位吻合较好, 尤其是结构因子的第一峰和第二峰与相应固态的衍射峰位置基本一致。这表明合金的液固态结构之间存在密切联系。需要说明的是, 在液体合金中可能存在微量甚至少量的 Fe₂Si 原子团, 而这也将对预峰的出现产生影响。当然, 在液体合金中更多的是游离的 Fe 原子和 Si 原子, 它们以无序的形式分布于有序原子团簇之间。

3 结论

(1) 液态 Fe₆₈Si₃₂ 合金的 X 射线衍射表明, 在 1250 ~ 1450 °C 范围内原子的最近邻距离为 0.259 ~ 0.260 nm, 配位数为 10.3 (± 0.2); 合金结构因子的 $Q = 15.5 \text{ nm}^{-1}$ 处存在一预峰。

(2) 合金中有序的体心立方 Fe₃Si 原子团以共面的方式形成 Fe₃Si 面心立方超结构; 1250 °C 时的径向分布函数 Gauss 分解结果与 Fe₃Si 超结构模型吻合良好。预峰的产生与超合金单元中的 Si-Si 原子间的相关性有关。

(3) Fe₆₈Si₃₂ 合金的固态 X 射线衍射图样表明合金的液固态结构之间存在紧密联系。

References

- 1 Vatin N A, Pastuhov E A. The Forth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes. Spec. Rep. No. 19. Tokyo: ISIJ, 1973: 1
- 2 Waseda Y, Tokuda M, Ohtani M. *Tetsu-to-Hagane*, **1975**, **63**: 54 (in Japanese)
- 3 Waseda Y, Shiraishi Y. *Tetsu-to-Hagane*. **1977**, **65**: 44 (in Japanese)
- 4 Waseda Y. The structure of non-crystalline materials. New York: McGraw-Hill Press, 1980: 55, 73
- 5 Kita Y, Zeze M, Morita Z. *Transactions ISIJ*. **1982**, **22**: 571
- 6 Hoyer W, Jodicke R. *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, **192/193**: 102
- 7 Cervinka L. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, **232/234**: 1
- 8 Elliott S R. *Nature*, **1991**, **354**: 445
- 9 Steeb S, Entress H. *Z. Metallkde*, **1966**, **57**: 803
- 10 Maret M, Pasturel A, Senillou C, Dobois J M, Chieux P. *J. Phys. France*, **1989**, **50**: 295
- 11 Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: ASM International, Materials Park, 1992: 1771
- 12 Zhang J. *Acta Metall. Sin.*, **1998**, **34**: 76 [张 鉴. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **1998**, **34**: 76]
- 13 Villars P, Calvert L D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Ohio: The Materials Information Society, 1991: 3378
- 14 Pearson W B. A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys. Oxford: Pergamon Press, 1958: 657

Correlation between Liquid and Solid Structure of Fe₆₈Si₃₂ Alloy*

Teng Xin-Ying¹ Ye Yi-Fu^{2,1} Shi Zhi-Qiang¹ Wang Huan-Rong¹ Qin Jing-Yu¹

(¹Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University,

Jinan 250061; ²College of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Using high-temperature θ - θ X-ray diffractometer, the liquid structure of Fe₆₈Si₃₂ alloy was investigated and the structure factor, radial distribution function, the nearest neighbor distance and coordination number were obtained. In the temperature range of 1250 ~ 1450 °C the nearest neighbor distance and coordination number of the alloy are 0.259 ~ 0.260 nm and 10.3 (± 0.2), respectively. A visible pre-peak at $Q = 15.5 \text{ nm}^{-1}$ in the structure factor $S(Q)$ of liquid Fe₆₈Si₃₂ alloy is observed. According to the characters of pre-peak, an atom model of liquid Fe₆₈Si₃₂ alloy was constructed, namely, ordered bcc Fe₃Si clusters form a Fe₃Si fcc superstructure unit(DO₃) with a shared face. The results of Gaussian separation of RDF for Fe₆₈Si₃₂ alloy at 1250 °C agrees well with that of Fe₃Si superstructure. The pre-peak is related to the correlation between silicon atoms in the superstructure. The X-ray diffraction of solid Fe₆₈Si₃₂ alloy showed the existence of Fe₃Si phase in the alloy and the peaks agree with that of $S(Q)$, which means the correlation of structure between liquid and solid Fe₆₈Si₃₂ alloy.

Keywords: Liquid and solid Fe₆₈Si₃₂ alloy, Structure factor, Pre-peak, X-ray diffraction